



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 254 208
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87110283.6

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 1/825**
B 01 F 17/42

(22) Anmeldetag: 16.07.87

(30) Priorität: 24.07.86 DE 3625078

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.88 Patentblatt 88/4

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Asbeck, Adolf
Am Langen Weiher 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Stanislawski, Detlev
Ruhrstrasse 8
D-4020 Mettmann(DE)

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(64) Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung.

(57) Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, enthaltend die Komponenten I, II und gewünschtenfalls III: in den angegebenen Mengenverhältnissen

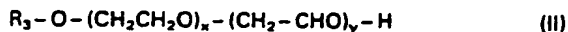
I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I



in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

II) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II



In der

R_3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

x eine Zahl von 1 bis 3 und
 y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten
sowie

III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III



in der

R_4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

D 7664 EP
Henkel KGaA
Henkelstr. 67
4000 Düsseldorf, den 24.06.1987

- 1 -

HF/GS/KK

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7664 EP

"Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung"

Wäßrige Reinigungsmittel für die Verwendung in Gewerbe und Industrie, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas-, Keramik- und Kunststoffoberflächen, enthalten in der Regel Wirkstoffe, die in der Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzusteuern. Der Einsatz insbesondere von schaumarmen bzw. schaumdämpfenden tensidischen Hilfsstoffen ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den zu reinigenden Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Besonders wirkt sich das bei schnell laufenden Reinigungsmaschinen, zum Beispiel bei maschinellen Flaschenreinigungsanlagen, aus oder bei Anwendungen, bei denen die Reinigungsflotte unter hohem Druck auf die zu reinigenden Oberflächen aufgesprüht wird, beispielsweise beim Spritzreinigen.

Mit gutem Erfolg werden seit langem als schaumarme bzw. schaumdrückende Zusätze mit Tensidwirkung Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbindungen eingesetzt, die - vorzugsweise mehrere - reaktive Wasserstoffatome im Molekül besitzen. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole (siehe DE-PS 12 80 455 und DE-PS 16 21 592) und an aliphatische Polyamine (siehe DE-PS 12 89 597 und DE-PS 16 21 593) sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylendiamin (siehe

...

D 7664

- 2 -

DE-PS 19 44 569) in der Praxis bewährt. Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben einer guten schaumdrückenden bzw. -dämpfenden Wirkung auch die für die Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht ausreichend biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vorschriften (RVO zum Waschmittelgesetz) zu genügen.

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, schaumdrückende bzw. schaumdämpfende Hilfsstoffe mit Tensidcharakter aufzufinden, deren anwendungstechnische Eigenschaften denen der Mittel des Standes der Technik zumindest gleich kommen, die darüber hinaus aber auch noch die geforderte biologische Abbaubarkeit besitzen. Die Erfindung will insbesondere Mittel der genannten Art zur Verfügung stellen, die wirkungsvoll auch in dem niedrigen Temperaturbereich unterhalb etwa 50 °C eingesetzt werden können, der bisher selbst mit den besten einschlägigen Hilfsstoffen nur schwer zu bewältigen ist.

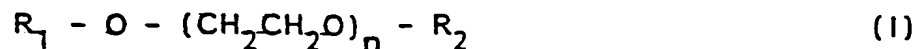
In der DE-OS 33 15 951 sind endgruppenverschlossene Polyethylenglykolether beschrieben, die in den beschriebenen Anwendungsgebieten mit Vorteil eingesetzt werden können und zudem biologisch abbaubar sind. In dem praktischen Einsatz hat sich jedoch gezeigt, daß diese Verbindungen aus der zitierten Offenlegungsschrift ihre beste Wirksamkeit bei Temperaturen von etwa 50 °C ab entfalten, während im darunter liegenden Temperaturbereich Verbesserungen des Schaumverhaltens insbesondere dann wünschenswert erscheinen, wenn Reinigungsverfahren eingesetzt werden, die aus der Mechanik der eingesetzten Verfahrensmaßnahmen die Schaumbildung besonders begünstigen.

. . .

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die im folgenden beschriebenen Tensidmischungen bereits im Temperaturbereich ab +10 °C gut wirksam sind, gleichzeitig aber die Möglichkeit eröffnen, eventuell auftretende Schaumprobleme sicher zu beherrschen. Netzmittelgemische der erfindungsgemäßen und im nachfolgenden beschriebenen Art können also beispielsweise Schwierigkeiten bewältigen, die beim sogenannten Kaltanfahren von Flaschenreinigungsanlagen auftreten. Vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Tensidmischungen auch als schaumarme Netzmittel für Hochdruckspritzreiniger verwenden, die kaltspritzbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß diese Tensidgemische die nachfolgend angegebenen Komponenten I, II und gewünschtenfalls III in den nachfolgend ebenfalls ausgewiesenen Mengenverhältnissen enthalten - die Mengenverhältnisse in Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung der Komponenten von I bis III:

- I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I

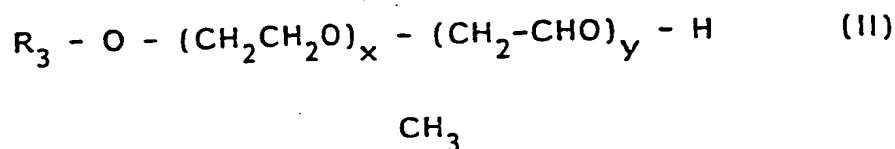


in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen
 R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und
 n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

D 7664

- 4 -

- II) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II



in der

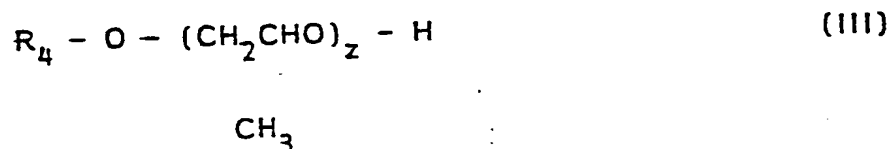
R₃ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

x eine Zahl von 1 bis 3 und

y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

sowie

- III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III



in der

R₄ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und

z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Bevorzugt liegen die Gewichtsanteile der Komponenten I bis III innerhalb der folgenden Mengenbereiche:

Verbindungen der allgemeinen Formel I	50 bis 80 Gew.-%
Verbindungen der allgemeinen Formel II	10 bis 25 Gew.-%
Verbindungen der allgemeinen Formel III	0 bis 20 Gew.-%

...

D 7664

- 5 -

Der Rest R_1 in den Verbindungen der allgemeinen Formel I bedeutet in der bevorzugten Ausführungsform einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 12 bis 18 C-Atomen, während der bevorzugte Rest R_2 in diesen Verbindungen der allgemeinen Formel I den Butylrest bedeutet. In den Verbindungen der allgemeinen Formel II ist die bevorzugte Bedeutung für den Rest R_3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen, während die bevorzugte Kettenlänge für den Rest R_4 in den Verbindungen der allgemeinen Formel III bei 16 bis 18 Kohlenstoffatomen liegt.

Die Reste R_1 , R_3 und R_4 sind Reste entsprechender längerkettiger Alkohole, wobei in einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt, daß Alkoholschnitte, wie sie bei der Synthese solcher Alkohole in der Praxis anfallen, besonders geeignet sind, wobei dann wenigstens der überwiegende Anteil der konkret in diesen Alkoholschnitten vorliegenden individuellen Komponenten den angegebenen C-Zahlbereichen entsprechen. Es sind entsprechende Synthesealkohole, insbesondere aber entsprechende Fettalkohole bzw. Fettalkoholgemische geeignet, wie sie in bekannter Weise aus der Umwandlung natürlicher Fette und/oder Öle anfallen.

Ein besonders geeigneter Alkoholschnitt für den Rest R_1 in den Verbindungen der allgemeinen Formel I kann sogenannter "LT-Kokosalkohol" sein, der die folgende Kohlenstoffkettenlängenverteilung - bei durchweg gesättigten Kohlenwasserstoffresten - zeigt

C_{10}	0 bis 3 %
C_{12}	48 bis 58 %
C_{14}	19 bis 24 %
C_{16}	9 bis 12 %
C_{18}	11 bis 14 %

...

D 7664

- 6 -

Für den Rest R_3 in den Verbindungen der allgemeinen Formel II besonders geeignete Alkoholschnitte sind durch den sogenannten "LS-Kokosalkohol" mit der folgenden Kohlenstoffkettenlängenverteilung gekennzeichnet - ebenfalls durchweg gesättigte Kohlenwasserstoffreste:

C_{10}	0 bis 2 %
C_{12}	70 bis 75 %
C_{14}	24 bis 30 %
C_{16}	0 bis 2 %.

Als Rest R_4 in den Verbindungen der allgemeinen Formel III ist insbesondere ein Oleylalkoholschnitt mit der folgenden Kohlenstoffkettenlängenverteilung und einer Jodzahl im Bereich von 40 bis 110 geeignet:

C_{12}	0 bis 2 %
C_{14}	0 bis 9 %
C_{16}	2 bis 33 %
C_{18}	60 bis 95 %
C_{20}	0 bis 3 %.

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I kann analog zu den in der DE-OS 33 15 951 enthaltenen Angaben erfolgen, jedoch mit der Abweichung, daß dort der Ethoxilierungsgrad n dem Zahlenwert von 7 bis 12 entspricht, während erfindungsgemäß n eine Zahl von 3 bis 7 bedeutet. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Polyglykoether der Formel I können also entsprechende Fettalkohole und/oder Oxoalkohole der genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Man setzt diese Alkohole mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 3 bis 1 : 7 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxilierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen

...

D 7664

- 7 -

Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C_4 - bis C_8 -Alkylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n-Butyljodid, sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid. Bevorzugt sind hier - wie angegeben - die entsprechenden C_4 -Alkylhalogenide. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Ausgangsalkohole bzw. Alkoholgemische mit Ethylenoxid und Propylenoxid (Verbindungen der allgemeinen Formel II) bzw. mit Propylenoxid (Verbindungen der allgemeinen Formel III) unter den bekannten Alkoxilierungsbedingungen.

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Tensidmischungen liegt nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden (OECD-Screeningtest, OECD, Paris 1976 (26181)) über 80 % BIAS-Abnahme bei BSB/CSB-Werten von größer 60 %.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform den Einsatz der eingangs beschriebenen schaumarmen bzw. schaumdämpfenden Tensidmischungen im Rahmen von Reinigungsmitteln, die insbesondere für die wäßrig-tensidische Reinigung von harten Oberflächen zum Einsatz kommen sollen. Besonders betroffen ist hier das Gebiet solcher Reinigungsvorgänge, bei denen aufgrund der eingesetzten Mechanik und/oder der abzulösenden Verunreinigung mit erhöhter Schaumbelastung zu rechnen ist, wobei hier insbesondere

. . .

D 7664

- 8 -

mechanische Reinigungsverfahren, wie die Spritzreinigung oder andere mit Hochdruckanwendung reinigende Wasch- bzw. Spülverfahren in Betracht kommen. In einer besonders wichtigen Ausführungsform finden dabei die erfindungsgemäßen Netzmittelmischungen in solchen Reinigungsmitteln Einsatz, die auch für die Anwendung bei Waschttemperaturen unterhalb 50 °C, insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 50 °C, Verwendung finden sollen.

Der erfindungsgemäße Begriff "Reinigungsmittel" umfaßt dabei einerseits die gebrauchsfertigen wäßrigen Lösungen der entsprechenden Wirkstoffbestandteile, andererseits aber auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und/oder festen Wirkstoffmischungen. Im einzelnen gelten hier die allgemeinen Angaben des Standes der Technik.

So enthalten beispielsweise Reinigungsmittel für den Bereich der maschinellen Flaschenreinigung oder allgemein für die Spritz- bzw. Hochdruckreinigung neben Netzmitteln weitere übliche Bestandteile, nämlich Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und ggf. auch antimikrobielle Wirkstoffe und/oder organische Lösungsmittel. Als mögliche Netzmittel kommen - zusätzlich zu den erfindungsgemäß beschriebenen Netzmittelgemischen nichtionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykoether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, und anionenaktive Netzmittel, wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure,

...

D 7664

- 9 -

Ethylendiamintetraessigsäure,
1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäure,
Aminotri(methylenphosphonsäure) und
Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure),
Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z.B.
Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren
enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche
für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen
Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. Wenn
besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die
Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise
Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe, und
freie Alkylolamine enthalten.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark
alkalisch sein.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidmischungen werden
den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre
Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2.500
ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, ausmacht.

In den nachfolgenden Beispielen sind zunächst 6^a schaumarme bzw.
schaumdämpfende Tensidgemische im Sinne der erfindungsgemäßen
Lehre (Beispiele 1 bis 6) aufgezählt und gegenübergestellt einer
Reihe von konstitutionell ähnlichen, jedoch nicht der
erfindungsgemäßen Definition entsprechenden Stoffen bzw.
Stoffgemischen (Vergleichsbeispiele 1 bis 6).

In dem im nachfolgenden beschriebenen Standardtest zur Prüfung
der entschäumenden bzw. schaudmämpfenden Wirkung werden die
Stoffgemische gemäß der Erfindung mit den Stoffgemischen aus
den Vergleichsbeispielen verglichen. Dabei zeigt sich, daß fast
durchweg die erfindungsgemäßen Stoffgemische ein besseres

. . .

D 7664

-10 -

Antischaumverhalten zeigen als die Materialien aus den Vergleichsbeispielen.

Neben der Schaumbewertung ist allerdings für die Praxis ein Produkt nur dann einsetzbar, wenn es gleichzeitig ein befriedigendes Emulgiervermögen aufweist. Zur Beurteilung dieses Parameters werden die zu bestimmenden Tenside bzw. Tensidgemische in 1 Gew.-%iger wäßriger Natronlauge bei Raumtemperatur jeweils in einer Tensidmenge von 0,1 bis 1 Gew.-% emulgiert. Nur solche Produkte, die hier nicht aufrahmen, sind für den praktischen Einsatz geeignet.

Die Berücksichtigung dieses zusätzlichen Parameters zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stoffgemische gemäß Beispielen 1 bis 6 über diejenigen der Vergleichsbeispiele 1 bis 6.

Die Prüfung der Entschäumungswirkung wird unter den folgenden Bedingungen vorgenommen:

In einem doppelwandigen 2-l-Meßzylinder werden 300 ml einer 1 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge auf 20 °C temperiert. Diese Lösung wird mit 0,1 ml des zu bestimmenden Tensides bzw. Tensidgemisches mit entschäumender und/oder schaumdämpfender Wirkung versetzt. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wird die Flüssigkeit mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 4 l/min umgepumpt. Dabei wird die Prüfflotte ca. 5 mm über dem Boden des Meßzylinders mittels eines 55 cm langen Glasrohres (Innendurchmesser 8,5 mm, Außendurchmesser 11 mm), das mit der Pumpe über einen 1,6 m langen Siliconschlauch (Innendurchmesser 8 mm, Außendurchmesser 12 mm) verbunden ist, angesaugt und über ein zweites Glasrohr (Länge 20 cm), das an der 2.000 ml-Marke des Meßzylinders angebracht ist, in freiem Fall zurückgeführt.

. . .

D 7664

- 11 -

Als Testschäumer dient eine 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung des Triethanolaminsalzes von Tetrapropylenbenzosulfonat. Diese wird in Abständen von jeweils einer Minute in Mengen von jeweils 1 ml der in Umwälzung befindlichen Flotte zudosiert. Das entstehende Gesamtvolumen von Schaum und Flüssigkeit wird bestimmt. Die schauminhibierende Wirkung des jeweils eingesetzten tensidischen Materials ist um so besser, je länger der Zeitraum ist, der zum Erreichen der 2.000 ml Markierung im Meßzylinder durch das Gesamtvolumen von Flüssig- und Schaumphase benötigt wird. In den nachfolgenden Beispielen 1 bis 6 sind die jeweiligen entsprechenden Zahlenwerte für diesen Zeitpunkt in Minuten bzw. in ml Testschäumer angegeben. Gleichzeitig wird das Emulgiervermögen wie vorher beschrieben beurteilt. In der Bewertung wird dabei unterschieden zwischen den 3 Beurteilungen: gut, noch befriedigend, unzureichend.

Die in den erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen angeführten Symbole "LT-", "LS-" und "OCENOL-" beziehen sich dabei auf die Reste R_1 (Verbindungen der allgemeinen Formel I), R_3 (Verbindungen der allgemeinen Formel II) und R_4 (Verbindungen der allgemeinen Formel III) und entsprechen den im Rahmen der Erfindungsbeschreibung angegebenen Definition zum "LT-Kokosalkohol", "LS-Kokosalkohol" bzw. zum Oleylalkoholschnitt mit der Jodzahl im Bereich von 40 bis 110.

D 7664

-12 -

Beispiele

Beispiel 1

60 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I
20 % LS-2 EO-4 PO der Formel II
20 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 20

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 2

75 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I
25 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 23

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 3

45 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I
15 % LS-2 EO-4 PO der Formel II
40 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 19

Emulgiervermögen: noch befriedigend

...

D 7664

-13 -

Beispiel 4

33,3 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I
33,3 % LS-2 EO-4 PO der Formel II
33,3 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 17

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 5

60 % LT-7 EO-n-Butylether der Formel I
20 % LS-2 EO-4 PO der Formel II
20 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 18

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 6

60 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I
20 % LS-2 EO-4 PO der Formel II
20 % Ocenol-3 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 21

Emulgiervermögen: gut

. . .

1 0 0 0 7

Henkel KGaA
0254208

D 7664

-14 -

Vergleichsbeispiel 1

100 % Ocenol-2 PO

Standzeit im Entschäumungstest: 18

Emulgiervermögen: ungenügend

Vergleichsbeispiel 2

100 % Ethylendiamin + 30 EO + 70 PO

Standzeit im Entschäumungstest: 5

Emulgiervermögen: gut

Vergleichsbeispiel 3

100 % LT-10 EO-n-Butylether der Formel I

Standzeit im Entschäumungstest: 9

Emulgiervermögen: gut

. . .

D 7664

-15 -

Vergleichsbeispiel 4

100 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 13

Emulgiervermögen: ungenügend

Vergleichsbeispiel 5

100 % LT-7 EO-n-Butylether der Formel I

Standzeit im Entschäumungstest: 10

Emulgiervermögen: gut

Vergleichsbeispiel 6

100 % LS-3 EO-6 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 10

Emulgiervermögen: noch befriedigend

Im nachfolgenden sind eine Reihe von Rezepturbeispielen -
erfindungsgemäße Beispiele 7 bis 13 - für den Einsatz der
neuen schaumarmen bzw. schaumdämpfenden Wirkstoffgemische im
Sinne der Erfindung angegeben.

. . .

D 7664

-16 -

Beispiel 7

Flaschenreiniger

75,0 Gew.-%	Ätznatron geprillt
15,5 Gew.-%	Natriummetasilikat . 5 H ₂ O
6,0 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
3,5 Gew.-%	Tensidgemisch des Beispiels 2

Beispiel 8

Geschirreiniger (Haushalt)

43,0 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
43,0 Gew.-%	Natriummetasilikat wasserfrei
5,0 Gew.-%	Soda
5,0 Gew.-%	Natriumwasserglas
3,0 Gew.-%	Tensidgemisch des Beispiels 3
1,0 Gew.-%	Trichlorisocyanursäure

Beispiel 9

Geschirreiniger (Gewerbe)

43,0 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
30,0 Gew.-%	Natriummetasilikat wasserfrei
22,5 Gew.-%	Soda
3,5 Gew.-%	Tensidgemisch des Beispiels 1
1,0 Gew.-%	Trichlorisocyanursäure

Beispiel 10

Reiniger für die Milchwirtschaft

47 Gew.-%	Soda
30 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat

...

D 7664

-17 -

- 10 Gew.-% Natriumsulfat
- 5 Gew.-% Natriummetasilikat wasserfrei
- 5 Gew.-% Tensidgemisch des Beispiels 2
- 3 Gew.-% Natriumdichlorisocyanurat

Beispiel 11

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 5 GT des Tensidgemisches aus Beispiel 6

Mit einer 4-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei 40 °C im Tauchverfahren gereinigt. Die Entfettungswirkung war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Beispiel 12

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 30 GT Natriumcaprylat
- 10 GT Borax
- 14 GT Natriumtripolyphosphat

. . .

D 7664

-18 -

- 10 GT Triethanolamin
- 2 GT Monoethanolamin
- 6 GT des Tensidgemisches aus Beispiel 3
- 78 GT Wasser

Mit einer 1,5-gewichtsprozentigen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Eisenoberflächen bei 30 - 40 °C im Spritzverfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

Beispiel 13

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstables Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

- 25 GT Diethanolaminsalz der Isononansäure
- 20 GT Diethanoamin
- 1 GT Benztriazol
- 4 GT des Tensidgemisches aus Beispiel 2
- 50 GT Wasser

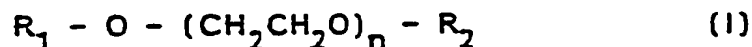
Eine 1-gewichtsprozentige Lösung dieses Reinigungsmittels wurde bei 30 - 40 °C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

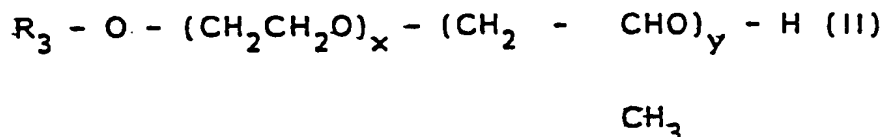
1. Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Abmischung die nachfolgenden Komponenten I, II und gewünschtenfalls III in den angegebenen Mengenverhältnissen - Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Mischung von I bis III - enthalten.

I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I



in der R_1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,
 R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und
 n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

II) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II

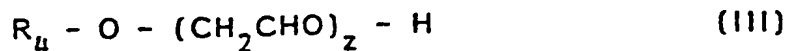


in der
 R_3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,
 x eine Zahl von 1 bis 3 und
 y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

...

sowie

III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykoether der allgemeinen Formel III



in der

R_4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

2. Tensidgemische nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten I bis III in den folgenden Mischungsverhältnissen vorliegen:

I	50 - 80 Gew.-%
II	10 - 25 Gew.-%
III	0 - 20 Gew.-%

3. Verwendung der Tensidgemische nach den Ansprüchen 1 und 2 in wäßrigen Reinigungsmitteln, die insbesondere auch für den Einsatz im Bereich der maschinellen Spritz- bzw. Hochdruckreinigung bei Temperaturen unterhalb 50 °C geeignet sind.



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office eur péen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 254 208
A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87110283.6

51 Int. Cl.³: **C 11 D 1/825**
B 01 F 17/42

22 Anmeldetag: 16.07.87

30 Priorität: 24.07.86 DE 3625078

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.88 Patentblatt 88/4

88 Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 05.07.89

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

72 Erfinder: Asbeck, Adolf
Am Langen Weiher 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: Stanislawski, Detlev
Ruhrstrasse 8
D-4020 Mettmann(DE)

54 Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung.

57 Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, enthaltend die Komponenten I, II und gewünschtenfalls III; in den angegebenen Mengenverhältnissen

sowie
III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III



I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I



in der R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

II) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II



in der R₃ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, x eine Zahl von 1 bis 3 und y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

in der R₄ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

EP 0 254 208 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-4 405 490 (J. MAAS et al.) * Anspruch 1 * ---	1	C 11 D 1/825 B 01 F 17/42
A	GB-A-1 445 716 (DIVERSEY LTD) * Anspruch 1 * ---	1	
A	EP-A-0 180 664 (HENKEL) * Beispiele * ---	1	
A	EP-A-0 124 815 (HENKEL) * Anspruch 1; Tabel 1 * & DE-A-3 315 951 (Kat. D) ---	1	
A	US-A-3 684 723 (P. BEST et al.) * Spalte 2, Zeilen 24-35; Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D 1/00 C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-03-1989	Prüfer TETAZ F.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	